

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-5548

(P2010-5548A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 2 F 1/52 (2006.01)	C O 2 F 1/52 H	4 D O 1 5
C O 4 B 7/52 (2006.01)	C O 4 B 7/52	4 D O 6 7
C O 4 B 24/02 (2006.01)	C O 4 B 24/02	
B O 1 D 21/01 (2006.01)	B O 1 D 21/01 1 O 2	
C O 2 F 1/56 (2006.01)	C O 2 F 1/56 H	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-168291 (P2008-168291)	(71) 出願人	000000240
(22) 出願日	平成20年6月27日 (2008. 6. 27)		太平洋セメント株式会社
			東京都港区台場二丁目3番5号
		(72) 発明者	今井敏夫
			東京都中央区明石町8番1号太平洋セメント株式会社内
		(72) 発明者	山本泰史
			東京都中央区明石町8番1号太平洋セメント株式会社内
		(72) 発明者	吉川知久
			千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	尾島一巳
			千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 航空機用使用済み不凍液の処理方法及び処理不凍液を使用した粉砕助剤

(57) 【要約】

【課題】

プロピレングリコールを主成分とする、例えば航空機用の防水剤、除氷剤、滑走路用の凍結防止剤、融雪剤等の撒布用不凍液を安価で効率的に処理する方法であり、粘性を低下させる方法であり、効果的にセメントクリンカーの粉砕助剤として再利用する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

プロピレングリコールを主成分とする撒布用不凍液を使用後に廃不凍液として回収する第1工程、前記廃不凍液に凝集剤を添加して、プロピレングリコール中のポリアクリル酸を凝集沈殿させる第2工程、前記凝集沈殿物を濾別する第3工程、前記濾別後の廃不凍液の粘度測定を行う第4工程、を有する撒布用不凍液の処理方法を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレングリコールを主成分とする撒布用不凍液を使用後に廃不凍液として、或いは未使用で回収する第 1 工程、

前記廃不凍液に凝集剤を添加して、プロピレングリコール中のポリアクリル酸を凝集沈殿させる第 2 工程、

前記凝集沈殿物を濾別する第 3 工程、

前記濾別後の廃不凍液の粘度測定を行う第 4 工程、を有する撒布用不凍液の処理方法。

【請求項 2】

前記第 1 工程が、プロピレングリコール濃度を調整する工程を含み、前記第 2 工程で、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄のいずれかの一以上を用い、更に水酸化カルシウムを過飽和になる程度に添加して pH4 以上 11 までの間に保ち、ポリアクリル酸を凝集沈殿させることを特徴とする請求項 1 記載の撒布用不凍液の処理方法。

10

【請求項 3】

更に、粘度測定を動粘度計でおこない、その測定値が、 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である上記処理方法である請求項 1 又は、2 記載の撒布用不凍液の処理方法。

【請求項 4】

前記第 2 工程で、更に高分子凝集剤及び/又は砂を添加することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の撒布用不凍液の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかの処理方法で処理された撒布用不凍液を含むセメント製造用原料又は、セメントクリンカーの粉碎助剤。

20

【請求項 6】

更に、ジエチレングリコールを含む請求項 5 記載のセメント製造用原料又は、セメントクリンカーの粉砕助剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空機用使用済み不凍液の処理方法及び処理不凍液を使用した粉碎助剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

航空機用の防水剤、除氷剤、滑走路用の凍結防止剤、融雪剤は主成分がプロピレングリコールであり、散布されたこれらの組成物は、散布後は駐機場や滑走路に落下し、空港施設等の廃水処理機構によってプロピレングリコールを分解処理して河川等へ排出する必要がある、従来、活性汚泥処理に代表される生物分解処理を加温する等して用いている。一方、大量に散布される航空機用凍結防止剤の廃液処理としては、特許第 2804489 号、特開平 7-166149 号公報に提案されているように、蒸留工程によって廃液中のグリコールを濃縮し水を分離して再利用している。しかし、グリコールの濃縮をすると、粘性が高まり、被粉碎物に添加した場合の分散性が低下し粉碎効率が低下する等の理由で、以後の処理に適さない場合があった。

40

【特許文献 1】特許第 2804489 号

【特許文献 2】特開平 7-166159 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

また、上記の方法はいずれも処理コストの甚大なものであるため産業化に適しているとはいえないものであった。本発明の目的は、上述の問題点を解消しプロピレングリコールを主成分とする、例えば航空機用の防水剤、除氷剤、滑走路用の凍結防止剤、融雪剤等の撒布用不凍液を安価で効率的に処理する方法であり、粘性を低下させる方法であり、効果的

50

にセメントクリンカーの粉碎助剤として再利用する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは鋭意検討の結果、上記の課題を解決した。即ち本発明は、プロピレングリコールを主成分とする撒布用不凍液を使用後に、或いは未使用で廃不凍液として回収する第1工程、前記廃不凍液に凝集剤を添加して、プロピレングリコール中のポリアクリル酸を凝集沈殿させる第2工程、前記凝集沈殿物を濾別する第3工程、前記濾別後の廃不凍液の粘度測定を行う第4工程、を有する撒布用不凍液の処理方法である。

【0005】

又、前記第1工程が、プロピレングリコール濃度を調整する工程を含み、前記第2工程で、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄のいずれかの一以上を用い、更に水酸化カルシウムを過飽和になる程度に添加してpH4以上11までの間に保ち、ポリアクリル酸を凝集沈殿させることを特徴とする請求項1記載の撒布用不凍液の処理方法、である。

【0006】

前記第2工程で、更に高分子凝集剤及び/又は砂を添加することを特徴とする請求項1乃至3の撒布用不凍液の処理方法、である。

【0007】

更に、粘度測定を動粘度計でおこない、その測定値が、 $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である上記処理方法である。

【0008】

更に、又、前記処理不凍液を含むセメント原料又は、セメントクリンカーの粉碎助剤、更に、ジエチレングリコールと前記処理不凍液とを含むセメント原料又は、セメントクリンカーの粉剤助剤、である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明の形態について、詳細に説明する。本発明の撒布用不凍液の利用方法が適用可能なのは、使用期限切れの未使用撒布用不凍液、撒布用車両のタンクの残液、撒布後の廃液である。撒布用不凍液とは、撒布することによって被撒布体に不凍液を付着させ、被撒布体表面の凍結を防止したり、被撒布体表面に降った雪等を融解して積雪を防止したり（アンチアイシング）、また或いは、既に凍結若しくは積雪した物体表面に撒布することによりこれらの雪氷を融解させる（ディアイシング）等の目的に使用されるものであり、具体的には、例えば、航空機用の防水剤、除氷剤、滑走路用の凍結防止剤、融雪剤等をこれに該当するものの例として挙げることができる。このような撒布用不凍液は、プロピレングリコールを主成分とし、適度な粘性を与えるための増粘剤（例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、カルボキシメチルセルロース、キサンタンガム等）や、航空機の機体を対象とする場合に添加される防錆剤（例えば、ベンゾトリアゾール、チアベンダゾール、イミダゾール等）を少量含有するものである。このとき、アンチアイシング用の撒布不凍液は、プロピレングリコール濃度が50%程度、ディアイシング用の撒布不凍液は、プロピレングリコール濃度は、80%程度であるが、これを20倍程度に希釈して用いる。

【0010】

これら撒布用不凍液を空港などにおいて航空機機体や滑走路面に撒布すると、雪氷を融解し、これらが融解した水分によって希釈された廃不凍液が空港施設等の排水設備等に流入することとなる。

【0011】

本発明における第1工程は、このような使用後の撒布用不凍液を廃不凍液として回収するものである。回収の方法は、従来の方法を用いればよく、特に限定されないが、例えば、空港を例にとると、不凍液の撒布対象である航空機下部、即ち、駐機場の路面や、滑走路側帯などに緩やかな傾斜を設けた溝を設置し、該溝へ廃不凍液を流入させるとともに、該

10

20

30

40

50

溝を集約させて貯留タンクや貯留池等に廃不凍液を導入するなどの方法により廃不凍液を回収することができる。また、使用期限切れの未使用撒布用不凍液、撒布用車両のタンクの残液については、そのまま保存容器、タンク等から回収することが、第1工程となる。プロピレングリコール濃度は、例えば、ポケットプロピレングリコール濃度計PAL-88S（株式会社アタゴ製）で簡易に測定できる。プロピレングリコール-水系の屈折率変化を、試験液をプリズムに付着させて測定する。10%～60%の濃度が望ましく、約40%とすることが好ましい。10%以下では凝集剤の添加率が増加するという不利があり、60%を超えると第2工程での凝集沈殿で溶液中にポリアクリル酸が残存する恐れがあるからである。

【0012】

10

本発明における第2工程は、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄などの凝集剤を用い、更に水酸化カルシウムを過飽和になる程度に添加してpH4以上11までの間に保ち、ポリアクリル酸を凝集沈殿させる。水分を60%程度含有するアンチアイシング用の撒布不凍液回収液3000リットルに、水酸化カルシウムを3kg添加して、pHを6に調整した上で、濃度4000ppmに調製した塩化第二鉄水溶液300リットルを添加した。該混合液を攪拌羽で攪拌し、懸濁物を沈殿地に導いて放置すると凝集沈殿が生じた。凝集沈殿を沈殿地で分離し、上澄み液を回収した。

【0013】

前段において、前記凝集剤とともに、高分子凝集剤及び/又は砂を添加すると、ポリアクリル酸の凝集沈殿処理を更に加速することができる。

20

【0014】

高分子凝集剤としては、アニオン性高分子凝集剤、ノニオン性高分子凝集剤、カチオン性高分子凝集剤、両性高分子凝集剤のいずれも用いることができるが、アクリーンF（旭ガラスエンジニアリング社の商標）を好適に用いることができる。アクリーンFは、アニオン性高分子凝集剤で、主成分は、アクリルアミド・アクリル酸共重合体である。

【0015】

廃不凍液に塩化第二鉄を加えてから、水酸化ナトリウムでpH調節をし、その後所定量のアクリーンFを少量ずつ添加しながら攪拌し、次いで珪砂を攪拌しながら添加した。砂は、沈殿するコロイド種によるが、塩化第二鉄の場合、6号珪砂が好ましい。

【0016】

30

前記上澄み液の動粘度を測定したところ4.4mm²/sであった。動粘度の測定にキャノンフェンスケ逆流形(SF)を使用した。手順は、粘度計に所定量投入し、流動する液体のキャピラリーにおける所定間隔間の通過時間を測定し、次式にて動粘度に換算した。

動粘度(mm²/s) = 動粘度定数(mm²/s²) × 流出時間(s)

動粘度定数は各粘度計によって、標準試料によって定める固有値となる。

【0017】

表1に、種々の凝集沈殿条件で得られた上澄み液の動粘度を示す。

【0018】

【表 1】

実験番号	対象となる 廃不凍液	pH 調製用 塩基	凝集剤	pH	動粘度 (m m ² /s)	備考
1	廃プロピレ ングリコー ル	水酸化カル シウム	無し	10	100	塩基の影 響で粘性 低下 濁、沈殿あ り
2	廃プロピレ ングリコー ル	水酸化カル シウム	ポリ塩化ア ルミニウム	7	4.5	濁りなし沈 殿あり
3	廃プロピレ ングリコー ル	水酸化カル シウム	塩化第二 鉄	6	4.4	濁りなし 沈殿あり
4	廃プロピレ ングリコー ル	水酸化カル シウム	ポリ硫酸鉄	7	4.9	濁、沈殿あ り
5	プロピレン グリコール 水溶液 (5 0%)	無し	無し	5	4.4	濁、沈殿な し
6	廃プロピレ ングリコー ル	無し	無し	7	1200以上	濁、沈殿な し

10

20

30

【0019】

実験番号 1 の実験で、廃プロピレングリコールは、濁りを生じて、実験番号 6 の試料（ブランク：廃プロピレングリコールそのもの）の示す動粘度 $1200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上に対して粘度の低下が見られるが、その後の処理が十分に行えるまでの低動粘度には到らなかった。

【0020】

一方、実験番号 2、3、4 の各試料では、純粋なプロピレングリコール水溶液（50%）を用いた実験例 5 の試料の動粘度である 4.4 とほぼ同程度の動粘度を示した。

40

【0021】

処理後の動粘度の値は、 $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ であると、ポンプ圧送等のハンドリング面で好ましい。さらに $30 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であると、粉碎助剤として、ハンドリング面、セメントとの混合、粉碎時間の短縮、セメント強度発現の面で良好である。特に $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であると、より少量で上記効果が、発揮できる。

【0022】

実験番号 3 の実験水準の凝集剤に対して、同一条件で、更に廃プロピレングリコールに対して 0.46 体積%のアクリーン F と、廃プロピレングリコール 1 リッターに対して 12.5 g の 6 号珪砂を添加して、沈殿層における上澄み形成速度を測定したところ、上澄みが高さ方向の 55% を占めるに至る時間は、3 時間であった。一方、実験番号 3 では、22

50

時間であった。

【0023】

上澄み液の動粘度は、 $4.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、実験水準3より、若干小さい値を示した。

【0024】

次いで、上記各試料を粉砕助剤として、セメントクリンカーの粉砕実験を行った。

【0025】

セメントキルンで焼成されたセメントクリンカーは、仕上げミルにて、石膏とともに粉砕され、最終製品であるセメントとなる。通常、このセメント仕上げ粉砕にはボールミルが使われている。

10

【0026】

ボールミルによるセメント仕上げ粉砕を行う場合、粉砕された微粒子同志の凝集、および、微粒子がミルの内壁やボールへの付着することにより生じるクッション効果により、被粉砕物の粉砕効率が低下することが知られている。

【0027】

粉砕効率を高めるために、ボールミル粉砕時には各種粉砕助剤が添加されるのが通例である。粉砕助剤効果のある物質としては、一般にアルコール類、アミン類、有機酸類、芳香族化合物等の極性のある有機化合物が知られているが、セメント用としては、粉砕効率を高めるとともに、製造されたセメントの凝結や強度発現性に悪影響を及ぼさないものが好ましい。一般に、セメントクリンカー仕上げ粉砕工程における粉砕助剤としては、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリイソプロパノールアミン等が使用されている。本発明では、上記試料（実験番号2、3、4）をセメント仕上げ粉砕助剤の代替として使用可能である。

20

【0028】

本発明で適用可能な仕上げ粉砕用ミルとしては、上述したボールミルの他に、チューブミル、ローラーミル等がある。

【0029】

上記試料は、セメントクリンカー100質量部に対して0.01～1質量部、好ましくは0.06～0.09質量部、特に好ましくは0.03～0.05質量部混合することが望ましい。0.01質量部未満では十分な粉砕助剤効果が得られず、1質量部を超えると得られたセメントの強度、凝結等の品質に悪影響を与える。

30

【0030】

上記試料は、単独で使用することもできるが、他の一般の粉砕助剤との併用も可能である。また、その投入方法は、上記試料と一般の粉砕助剤等をそれぞれ別々に投入する方法、予め混合したものを投入する方法のどちらの方法でも適用可能である。

【0031】

上記試料を粉砕助剤として使用できるセメントクリンカーの種類は特に限定されるものではなく、JIS R 5210「ポルトランドセメント」に規定の普通、早強、超早強、中庸熱、低熱、耐硫酸塩の各ポルトランドセメントのクリンカー、また、それら以外にも白色セメント、アルミナセメント等のセメントクリンカーにも適用できる。さらに、通常のセメント製造時だけでなく、仕上げミルにおいて高炉スラグ、フライアッシュ等の混合材を同時混合して、混合セメントを製造する場合にも適用できる。

40

【実施例】

【0032】

以下、実施例を挙げて、本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0033】

(1) 使用材料

粉砕助剤として、表1に示した廃不凍液等を用いた。比較用として、凝集沈殿処理をしない廃プロピレングリコール（実験番号7）、プロピレングリコールの工業製品の50%水

50

溶液（実験番号 11）も含めた。

また、セメントクリンカーは太平洋セメント（株）製、石膏には火力発電所で回収された排脱二水石膏を用いた。

【0034】

【表 2】

実験番号	粉碎助剤				添加量	ブレーン比表面積	B/T
	表1の実験番号	対象となる廃不凍液	凝集剤	動粘度 (mm ² /s)	(ppm)	(cm ² /g)	
7	1	廃プロピレングリコール	無し	100	300	3280	74.5
8	2	廃プロピレングリコール	ポリ塩化アルミニウム	4.5	300	3260	76.0
9	3	廃プロピレングリコール	塩化第二鉄	4.4	300	3350	79.8
10	4	廃プロピレングリコール	ポリ硫酸鉄	4.9	300	3280	76.2
11	5	プロピレングリコール水溶液(50%)	無し	4.4	300	3260	77.6
12	6	廃プロピレングリコール	無し	1200以上	300	3240	72.0

【0035】

(2) セメントの調製及び評価

セメントクリンカーの粉碎は、3 kg/バッチのボールミルにより行った。5 mm以下に粗粉碎した普通ポルトランドセメントクリンカー 3 kg、及び出来上がりのセメントの SO₃ 量が 2.0 質量%となるように計算された量の石膏を、上記ボールミルに投入し、目標ブレーン比表面積が 3200 ± 100 cm²/g となるように粉碎し、セメントを調製した。この時、目標ブレーン比表面積に到達するまでの粉碎時間（秒）を記録した。試料の添加量は、クリンカー 100 質量部に対して、各々 0.03、0.06、0.09 質量部とした。上記表 1 には、0.06 質量部のものを代表して示した。

【0036】

比較例として、上記試料を添加しない場合、及び粉碎助剤として一般に使用されているプロピレングリコールをセメントクリンカー 100 質量部に対して 0.06 質量部添加した

場合で、実施例と同様の方法でセメントクリンカーを粉砕し、セメントを調製した。粉砕効率は、上記粉砕方法によりセメントクリンカーを粉砕することで評価した。粉砕効率は、J I S R 5 2 0 1「セメントの物理試験方法」に準拠しブレン比表面積値（B）を測定し、ブレン比表面積値（B）を粉砕に要した時間（T）で割った値（ B/T ）より求めた。 B/T 値が大きいほど単位時間当りの粉砕が進んでおり粉砕効率は良い。また、得られたセメントの品質確認を行った。品質確認項目は、J I S R 5 2 0 1「セメントの物理試験方法」に準拠し、凝結試験、及び強度試験を実施した。表2に調製したセメントの粉砕効率（ B/T ）を、表3に調製したセメントの品質試験結果を示す。モルタル圧縮強さは28日の結果を示す。

【0037】

10

【表3】

実験番号	粉砕助剤				標準軟度 水量(%)	凝結時間 (hr:min)	モルタル圧縮強さ(N/mm ²)
	表1の実験番号	対象となる廃不凍液	凝集剤	動粘度 (mm ² /s)			
7	1	廃プロピレングリコール	無し	100	26.9	2:20 ～ 3:25	59.7
8	2	廃プロピレングリコール	ポリ塩化アルミニウム	4.5	26.9	2:20 ～ 3:25	61.0
9	3	廃プロピレングリコール	塩化第二鉄	4.4	26.9	2:10 ～ 3:15	62.6
10	4	廃プロピレングリコール	ポリ硫酸鉄	4.9	26.9	2:20 ～ 3:25	61.2
11	5	プロピレングリコール水溶液(50%)	無し	4.4	26.9	2:20 ～ 3:25	61.6
12	6	廃プロピレングリコール	無し	1200以上	27.4	2:25 ～ 3:30	57.0

20

30

40

【0038】

表2から明らかなように、上記試料を添加してセメントクリンカーを粉砕した実験番号8～10は、粉砕助剤に水酸化カルシウムのみを添加した実験番号7、pH調整も凝集沈殿処理も行わない実験番号12と比較して、 B/T 値が増加しており、廃液の粉砕助剤効果が確認された。また、工業製品であるプロピレングリコールを0.03質量部添加した実験番号11と同等の結果が得られた。表3から明らかなように、実施番号8～10のセ

50

メントの凝結及び圧縮強さは、実験番号 1 1 と同等の結果を示しており、このことから、上記試料は粉碎助剤の代替として使用可能であることがわかる。

【0039】

表 1 の実験番号 3 の凝集実験で、高分子凝集剤と珪砂を同時添加したものについても、実験番号 9 並か、これより優れた粉碎助剤としての効果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明を実施すれば、航空機用の防水剤、除氷剤、滑走路用の凍結防止剤、融雪剤等の撒布用不凍液を安価で効率的に処理し、その粘性を低下させ、又、効果的にセメントクリンカーの粉碎助剤として再利用が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 2 C	23/06		(2006.01)	
		B 0 1 D	21/01	1 1 0
		B 0 2 C	23/06	

(72)発明者 木村貴之

千葉県佐倉市大作 2 丁目 4 番 2 号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4D015 BA19 BB06 BB08 BB09 BB12 BB16 CA20 DA04 DA13 DA16
DA31 DB07 DC06 DC07 DC08 EA17 EA19 EA32 FA02 FA15
4D067 EE41 GA05